

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-116624

(43)Date of publication of application : 06.05.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 08-272360

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 15.10.1996

(72)Inventor : IWAZAWA TSUTOMU

ONO MIKIYUKI

MOCHIZUKI MASATAKA

NAGATA MASAKATSU

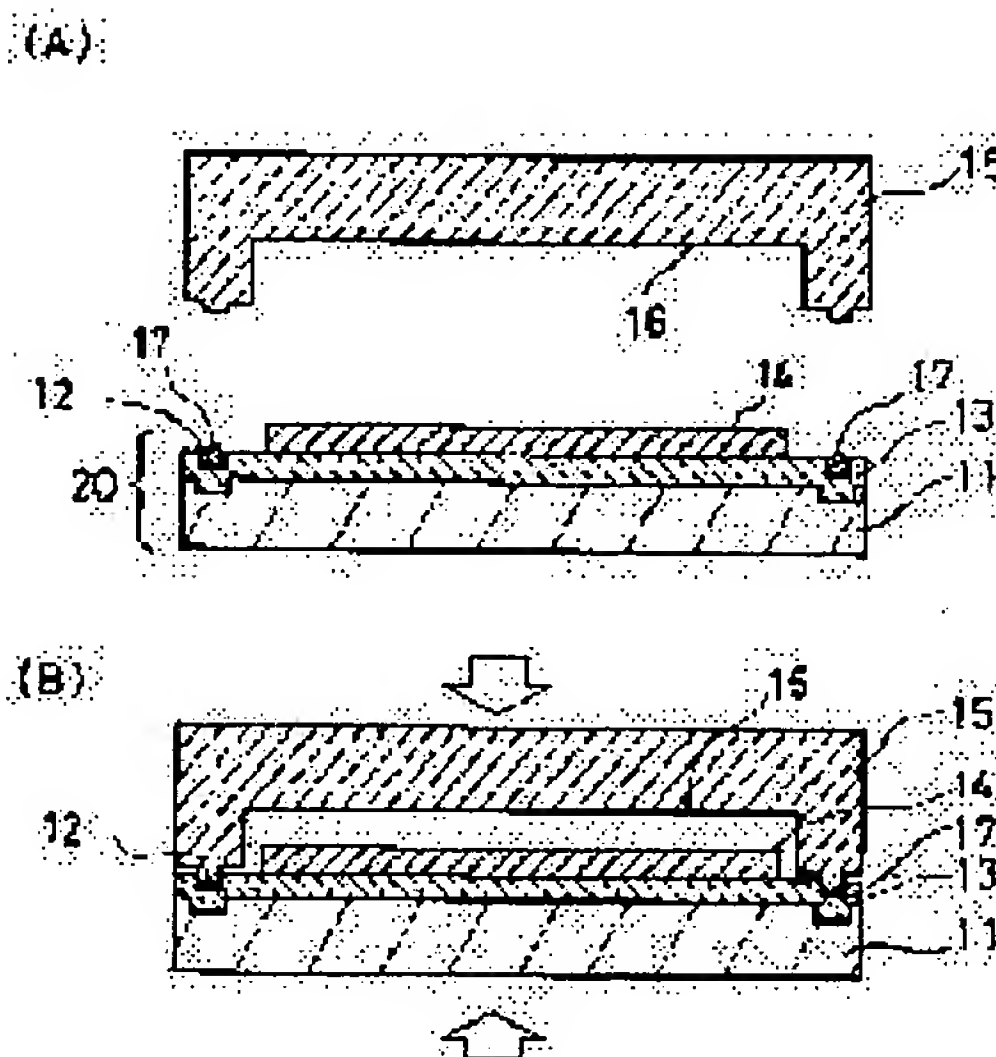
KANEDA NAMIKO

(54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain airtightness by suppressing the development of thermal stress at the sealing portion of a battery cell and a separator, and enhancing the chemical stability of the sealing portion in a flat type solid electrolyte fuel cell.

SOLUTION: A process forming a sealing portion sealing the boundary face end portion of a battery cell 20 and a separator 15 comprises a process in which aluminum metal powder and oxide ultra fine powder having a higher melting point than the operation temperature of a solid electrolyte fuel cell are mixed, and an additional auxiliary agent and a binder are added so as to manufacture sealing material raw material. The same comprises further a process sandwiching the sealing material raw material into the sealing portion between the battery cell 20 and the separator 15, a process heating the sealing portion up to temperatures from 350°C to 550°C, a process oxidizing the aluminum metal powder in the same temperature range and a process burning the sealing portion in temperatures from 1,000°C to 2,000°C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-116624

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/12

H 0 1 M 8/02
8/12

S

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-272360
(22) 出願日 平成8年(1996)10月15日

(71) 出願人 000005186
株式会社フジクラ
東京都江東区木場1丁目5番1号
(72) 発明者 岩澤 力
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内
(72) 発明者 小野 幹幸
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内
(72) 発明者 望月 正孝
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内
(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外3名)
最終頁に続く

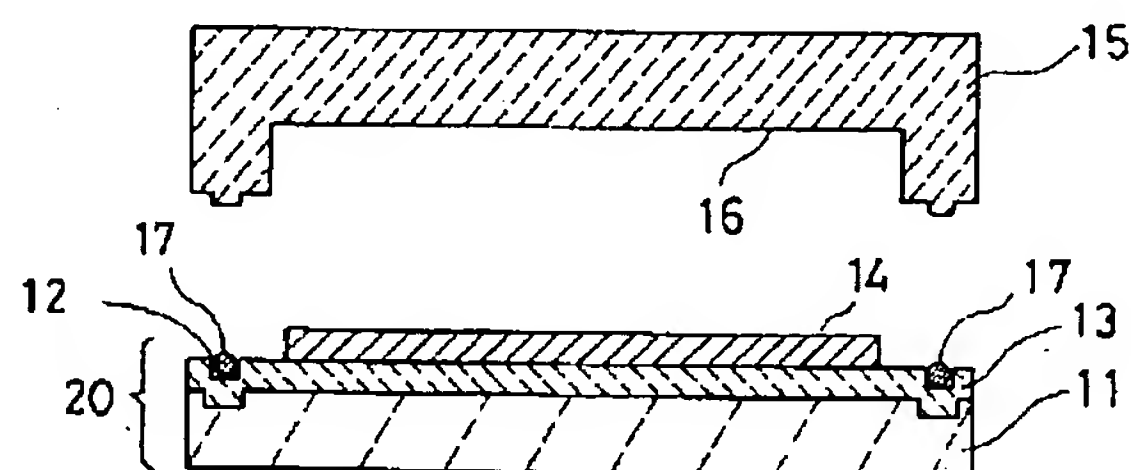
(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池とその製造方法

(57) 【要約】

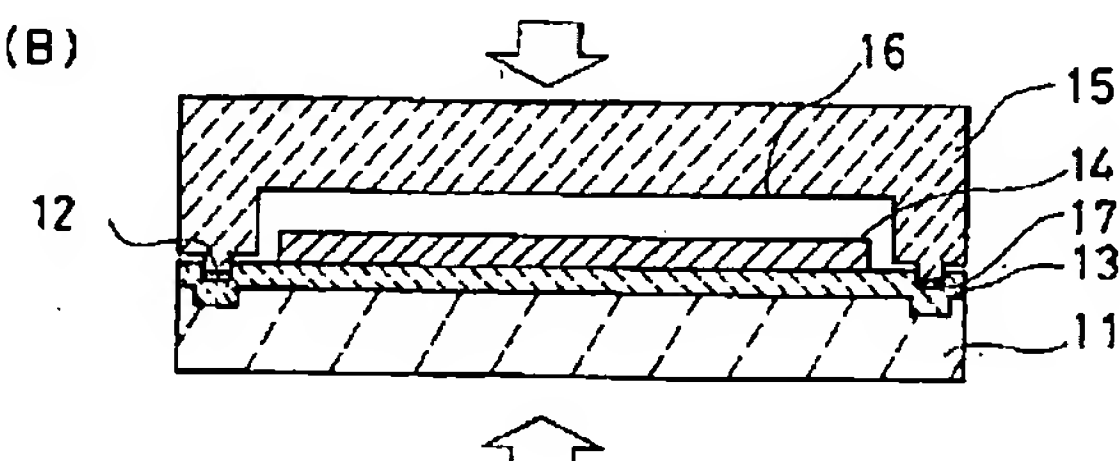
【課題】 平板型固体電解質型燃料電池において、電池セルとセパレータのシール部における熱応力の発生を抑制するとともに、シール部の化学的安定性を高め、気密性の維持を図る。

【解決手段】 電池セルとセパレータとの境界面の端部をシールするシール部を形成する工程が、アルミニウム金属粉と前記固体電解質型燃料電池の動作温度より高い融点を持つ酸化物の超微粉末とを混合し、添加助材とバインダーを加え、シール材原料を作製する工程と、前記シール材原料を前記電池セルと前記セパレータの間の前記シール部に挟み込む工程と、加圧しながら前記シール部を350℃～550℃の温度まで加熱する工程と、同温度範囲でアルミニウム金属粉を酸化する工程と、前記シール部を1000℃～1200℃で焼成する工程とを有する。

(A)



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質、前記固体電解質の一方の面に備えられる空気極および前記固体電解質の他方の面に備えられる燃料極とを有する電池セルと、
前記電池セルの少なくとも一方の面に対向して備えられるセパレータと、

前記電池セルと前記セパレータとの境界面の端部をシールするシール部とを有する固体電解質型燃料電池において、

前記シール部が、アルミニウム金属粉を出発原料とし、
前記アルミニウム金属粉を酸化することで得たアルミナと前記固体電解質型燃料電池の動作温度より高い融点を持つ酸化物の超微粉末との焼結材をシール材として有することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記酸化物の超微粉末が、平均粒径0.2 μ m以下である請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 電池セルとセパレータとの境界面の端部をシールするシール部を形成する工程が、
アルミニウム金属粉と前記固体電解質型燃料電池の動作温度より高い融点を持つ酸化物の超微粉末とを混合し、
添加助材とバインダーを加え、シール材原料を作製する工程と、

前記シール材原料を、前記電池セルと前記セパレータの間の前記シール部に挟み込む工程と、

前記シール部を加圧しながら350℃～550℃の温度まで加熱する工程と、

前記350℃～550℃の温度範囲で、アルミニウム金属粉を酸化する工程と、

前記シール部を1000℃～1200℃で焼成する工程とを有する固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項4】 前記シール材原料を作製する工程において、前記酸化物の超微粉末が、平均粒径0.2 μ m以下である請求項3に記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項5】 前記シール材原料を作製する工程において、前記酸化物の超粉末として、 $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張率を有するものを使用することを特徴とする請求項3または4に記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項6】 前記シール材原料を作製する工程において、前記酸化物の超粉末として、前記固体電解質の主成分と同じ主成分を有する粉末を使用する請求項3から請求項5のいずれか1に記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項7】 前記シール材原料を作製する工程において、前記アルミニウム金属粉と前記酸化物の超微粉末との混合粉に対する前記アルミニウム金属粉の質量比を、20～30wt%とする請求項3から請求項6のいずれか1に記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平板型構造を有する固体電解質型燃料電池に関し、特に電池セルとセパレータとのシール部に特徴を有する固体電解質型燃料電池とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池の基本構造は、電解質とその両側を挟む2つの電極より構成される。この2つの電極の一方を燃料極、他方を空気極と呼ぶ。燃料極には外部より水素ガス等の燃料ガスが供給され、空気極には外部より空気等の酸化ガスが供給される。燃料電池は、これらのガスの電気化学的反応により、電気エネルギーを生成する。

【0003】燃料電池は、用いる電解質の材料の種類によりいくつかの種別に分類される。固体電解質型燃料電池(SOFC)は、電解質として、イオン導電性を有する氧化物固体を用いたものである。この氧化物固体、即ち固体電解質が良好なイオン導電性を示すには、高温条件が必要で有るため、通常、SOFCは800℃～1200℃の温度条件で動作される。

【0004】図6は、平板型のSOFCの構成例を示す分解斜視図である。電池セル101は、支持体である板状の空気極105と、空気極105の一方の面上に形成される固体電解質104と、さらにその面上に形成される燃料極103から構成される。

【0005】図6には、単一の電池セル101とその両側のセパレータ102のみを示しているが、通常は、より高い起電力を得る為に、セパレータ102を介して電池セル101を複数個積層して用いる。以下、単に「セル」と呼ぶ場合は、電池セル101とセパレータ102を含めた構造を指すものとする。

【0006】セパレータ102の両面には、隣接する電池セル101の電極面に必要なガスを供給する為、通気溝107、108が形成されている。燃料極103に隣接する通気溝108には、矢印で示す方向に水素ガス等の燃料ガスが供給され、空気極105に隣接する通気溝107には、矢印に示す方向に空気が供給される。

【0007】空気極105では、供給される酸素から酸素イオンが生成される。この酸素イオンは、固体電解質104を通り燃料極103に到達する。燃料極103では、この酸素イオンと燃料極103に供給される水素ガスとが反応し、電子を生成する。同時に副生成物として水も生成される。

【0008】固体電解質104は、高い酸素イオン導電性を有し、800℃～1200℃の電池の動作温度における酸化および還元雰囲気、化学的に安定なことが必要とされる。併せて、電子導電性を有さず、ガスを通さないように気密性にすぐれた材料であることも望まれる。一般に、このような要件を充たす材料として、安定

化ジルコニア (YSZ) が選択される。

【0009】燃料極103及び空気極105は、ガスが内部まで侵入できるように多孔質体である。いずれもイオン導電性は有さず、高い電子導電性を示すことが必要である。また、隣接する固体電解質104と熱膨張率が近似していることが望まれる。

【0010】燃料極103は、水素ガスに曝されるので、高温還元雰囲気中で化学的に安定であることが必要であり、空気極105は、空気に曝される為、高温酸化雰囲気中で化学的に安定であることが必要である。

【0011】一般には、燃料極103としては、ニッケル (Ni) とYSZのサーメット等、空気極105としては、ランタンコバルトネート (LaCoO_3) やランタンマンガンネート (LaMnO_3) を母体としたペロブスカイト型酸化物が選択されることが多い。

【0012】セパレータ102は、一方の面に空気の通気溝107、他方の面に水素ガスの通気溝108を有する為、高温の酸化および還元雰囲気中で化学的に安定であることが必要とされる。空気と水素ガスが互いに上下でリークして接触することがないように気密性も必要である。又、電池セルと熱膨張率が近似していることが望ましい。

【0013】一方、セパレータ102は、複数の電池セルを電気的に接続するインターコネクタとしての役目も担う為、電子導電性が高いことも要求される。これらの条件を満たすものとして、ランタンクロマイト系酸化物 (LaCrO_3) 等がセパレータ材料として使用される。

【0014】図6に示すように、セパレータ102の通気溝107、108の両側端部には、セパレータ102と電池セル101のシール部106、110が設けられる。通気溝107、108に供給される水素ガス等がセル外部に漏れないように、シール部には気密性が要求される。

【0015】通常、シール材としては、ガラスが用いられる。シール部106に帯状の薄板ガラスをのせ、この状態で電池セル101とセパレータ102を組合わせ、セル構造体を作る。上下より圧力をかけながらガラスの溶融点以上に加熱することで、電池セル101とセパレータ102の境界部をシールする。このガラスの種類としては、ほう珪酸ガラスが用いられることが多い。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】電池セル101とセパレータ102のシール部106、110には気密性が要求される。水素等の燃料ガスは、少量の空気との接触により発火する為、燃料極103を表面に擁する固体電解質104とセパレータ102とのシール部106は、特に高い気密性の維持が要求される。

【0017】しかしながら、従来シール材として用いられるほう珪酸ガラスの融点は約830℃程度であり、S

OFCの動作温度において溶融状態にある。通気溝108に供給される燃料ガスのガス圧とセル外部の圧力差が小さい場合には問題は少ないが、セルサイズが大型化し、燃料ガスを高圧で供給する必要がでてくると、セル内外のガス圧の差によって、溶融状態のシール部から燃料ガスがリークする危険がある。

【0018】シール材は、SOFCの動作時において溶融状態にあるが、動作終了後はセル温度の下降に従い固化する。即ち、電池のヒートサイクルにおいて、シール材は溶融状態と固化状態を行き来する。

【0019】シール材が溶融状態にある場合は、シール部がむしろ熱応力の緩衝材となる場合も多い。しかし、セル温度が下がり、シール材が固化すると、シール材と被シール材との熱膨張率の差が問題となる。例えば被シール材である固体電解質104と空気極105の熱膨張率が、約 $10 \sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であるのに対し、固化状態のほう珪酸ガラスの熱膨張率は $3 \sim 4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と小さい。この為、電池セル101とシール材の熱膨張率の差に起因する熱応力の発生がセルの破壊を招くことがある。

【0020】また、動作温度において、 SiO_2 を主成分とするほう珪酸ガラスからは、Si、SiO等のガスが揮発する。これらの揮発成分は、ニッケルとYSZのサーメットである燃料極103と化合物を形成して、電池特性の劣化を招くことがある。

【0021】本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、電池セルとセパレータ間のシール部の特性を改善できる固体電解質型燃料電池とその製造方法を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃料電池の第1の特徴は、固体電解質、前記固体電解質の一方の面に備えられる空気極および前記固体電解質の他方の面に備えられる燃料極とを有する電池セルと、前記電池セルの少なくとも一方の面に対向して備えられるセパレータと、前記電池セルと前記セパレータとの境界面の端部をシールするシール部とを有する固体電解質型燃料電池において、前記シール部がアルミニウム金属粉を出発原料とし、前記アルミニウム金属粉を酸化することにより得たアルミナと前記固体電解質型燃料電池の動作温度より高い融点を持つ酸化物の超微粉末との焼結材をシール材として有することである。

【0023】上述の第1の特徴により、シール材は電池の動作温度において溶融することなく固体状態を維持できる。よって、電池内に供給される燃料ガス等の圧力に影響されず、シール部の気密性の維持が容易となる。酸化物の超微粉末は、電池の動作温度以下の温度範囲で焼結し、シール部をシールできる。

【0024】さらに、酸化物の超微粉末の径を $0.2 \mu\text{m}$ 以下にすれば、より確実に電池の動作温度以下でシール

ル部を焼結させることができる。

【0025】本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法の第1の特徴は、前記電池セルと前記セパレータとの境界面の端部をシールするシール部を形成する工程が、アルミニウム金属粉と前記固体電解質型燃料電池の動作温度より高い融点を持つ酸化物の超微粉末とを主成分とするシール材原料を作製する工程と、前記シール材原料を、前記電池セルと前記セパレータの間の前記シール部に挟み込みセル構造体を作製する工程と、前記シール部を加圧しながら350℃～550℃の温度まで加熱する工程と、前記350℃～550℃で、前記アルミニウム金属粉を酸化する工程と、前記シール部を1000℃～1200℃で加圧焼成する工程とを有することである。

【0026】上述の製造方法の第1の特徴により、350℃以上に加熱されたアルミニウム金属粉は軟化し、加圧により比較的容易に変形してシール部の間隙を埋める。また、アルミニウム金属粉は酸化されると、電池の動作温度で固体状態を維持でき、化学的に安定な酸化アルミニウム（アルミナ）に変わる。

【0027】また、シール材中の酸化物の超微粉末は反応性が高いので、電池セルの構成材料に特性変化を与えない温度範囲で焼結できる。この時、シール部は、アルミニウム金属粉の変形によりシール性が確保されているので、焼結の際特に高い加圧をかけなくてもシール性の高いシール部を得ることができる。

【0028】さらに、シール材原料を作製する工程において、酸化物の超微粉末のサイズを0.2μm以下にすれば、より確実に電池の動作温度以下でシール部を焼結させることができる。

【0029】本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法の第2の特徴は、前記シール材原料を作製する工程において、前記酸化物粉末として、 $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張率を有するものを使用することである。

【0030】上述の製造方法の第2の特徴により、電池セルおよびセパレータの熱膨張率と焼結体の熱膨張率が近似するので、シール部に発生する熱応力を小さくすることができる。

【0031】本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法の第3の特徴は、前記酸化物の超微粉末として、主成分が前記固体電解質の主成分と同じ材料を有するものを使用することである。

【0032】上述の製造方法の第3の特徴により、シール部の熱膨張率をより電池セルの構成材料の熱膨張係数に近似させることができ、シール部での熱応力の発生を抑制することができる。

【0033】本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法の第4の特徴は、前記シール材原料を作製する工程において、前記アルミニウム金属粉と前記酸化物の超微粉末との混合粉に対する前記アルミニウム金属粉の質量比

を、20wt%～30wt%とすることである。

【0034】上述の製造方法の第4の特徴により、アルミニウム金属粉からアルミナへの変化に伴う体積膨張の影響を抑制し、かつ、より電池セルの構成材料と熱膨張係数が近似する酸化物の超微粉末の混合比率を上げることにより、シール部の熱応力の発生を抑制することができる。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態における固体電解質型燃料電池の製造工程について、図面を参照して説明する。まず、図1(A)～図2を用いて、電池セルとセパレータの製造工程について説明する。

【0036】図1(A)に示す空気極11を、以下の手順で作製する。この空気極11は、電池セルの支持体を兼ねる。

【0037】平均粒径3～10μmのペロブスカイト型の結晶構造を有するランタンストロンチウムマンガネート(LaSrMnO₃)粉末に、水を20wt%、メチルセルローズ等のバインダーを10wt%となるように混合し、全体を良く混練して粘土状にする。次にこの粘土状の原料を押し出し成型法を用いて板状に加工する。同時に、その空気極11の一方の面にシール材埋め込み用の溝12を形成する。

【0038】押し出し成型法で得た板状体を大気雰囲気中で焼成する。約100℃/hrの速度で徐々に温度を上げる。途中、一定温度で水分とバインダーを蒸発させる。さらに、約1300℃～1500℃に昇温し、約5時間この温度を維持する。この条件の下、LaSrMnO₃の多孔質焼結体からなる空気極11が形成される。焼結後の空気極11のサイズは5cm×5cm、厚み2mmとする。シール材埋め込み用の溝12の大きさは、深さ1mm、幅5mmとする。

【0039】次に、図1(B)に示すように、空気極11の表面上に、減圧プラズマ溶射法を用いて、YSZからなる固体電解質13を形成する。この方法においては、減圧雰囲気中でプラズマを発生させ、このプラズマでYSZの粉末を溶融する。この溶融状態のYSZを空気極11表面に吹き付け、約100μm～200μmのYSZ膜を形成する。なお、同図に示すように、シール部の溝12の内壁もYSZにより被覆される。減圧雰囲気中で成膜を行うことにより、緻密なYSZ膜からなる固体電解質13を得ることができる。ここで用いるYSZは、ジルコニア(ZrO₂)母材に8～10mol%のイットリア(Y₂O₃)を固溶させたものとする。

【0040】図1(C)に示すように、大気圧プラズマ溶射法を用いて、固体電解質13の表面上に、厚み約50～200μmの多孔質のNiとYSZのサーメットからなる燃料極14を形成する。

【0041】大気圧プラズマ溶射法は、減圧プラズマ溶射法と同様に、プラズマにより原料粉体を溶融させ、こ

の溶融状態の原料を基板に吹き付けることで膜を形成する方法である。但し、雰囲気圧力を大気圧とすることにより、減圧プラズマ溶射法の場合に較べ多孔質な膜を形成できる。

【0042】なお、固体電解質13上に棒状の薄い銅板マスクを装着し、溶射を行うことにより、同図に示すように、固体電解質13の中央部のみに約3cm×3cmの電極面サイズを有する燃料極14を形成する。

【0043】ここまでの工程を経て、電池セル20が形成される。次に、電池セル20上に備えるセパレータ15を以下の方法で作製する。

【0044】先に説明した空気極11の作製工程と同様に、原料粉末に水とバインダーを混合し、混練により粘土状としたものを押し出し成型し、その後、これを焼成する工程を経てセパレータ15を作製する。

【0045】原料粉末としては、平均粒径0.1~25 μ mのランタンカルシウムクロマイト(LaCaCrO₃)を用いる。水を20wt%、バインダーを10wt%とする。焼成温度条件は、大気中で1400~1600℃約5時間とする。

【0046】図2に示すように、セパレータ15は、燃料極14と対向することとなる面に燃料ガスの通気溝16を有するとともに、電池セル20のシール部の溝12の凹部にはめ込む凸部が形成される。

【0047】次に、図3(A)~図4を参照しながら、本発明の特徴部分である電池セル20とセパレータ15とのシール部の作製工程について説明する。

【0048】まず、YSZの粉末とアルミニウム金属粉を混合し、シール材原料の主成分となる混合粉を作製する。混合の質量比は、アルミニウム金属粉が全体の20~30wt%を占めるようにする。ここで、YSZの粉末の粒径は、平均粒径0.5 μ m以下好ましくは0.2 μ m以下とする。なお、本願ではこれらのサイズの粉末を特に超微粉末と呼び他のサイズの粉末と区別することとする。

【0049】YSZは固体電解質と同様に、ジルコニア母材に8~10mol%イットリア(Y₂O₃)を固溶させたものを使用する。YSZの超微粉末は市販のものでよい。一般に、市販の超微粉末は粉末自体の持つ凝集力等を利用し、複数の超微粉末を5 μ m~10 μ m径の塊に造粒させたものが多い。

【0050】アルミニウム金属粉の粒径は、小さすぎると反応性が高く、取扱いが困難となるので、約20 μ m~約30 μ mの径のものを用いる。

【0051】上記混合粉原料に、添加助材としての水とバインダーであるメチルセルロースを混合する。混合比は、水を15wt%、メチルセルロースを5wt%とする。全体を良く混練し粘土状とする。水分とメチルセルロースが蒸発しないように常温以下に維持しながら押し出し成型法等を用いて、粘土状のシール材原料を棒状に

成型する。

【0052】この棒状のシール材原料の径および長さは、溝12の幅と深さに応じて適当に選択する。必ずしも棒状である必要はなく、例えば帯状のものであってもよい。

【0053】図3(A)に示すように、シール材原料17を電池セル20上に形成したシール材埋め込み用溝12内にセットする。なお、図4は、この状態を分解斜視図で示したものである。

【0054】図3(B)に示すように、電池セル20とセパレータ15とを合わせ、セルの上下よりシール部に圧力を加えていく。シール材原料17は粘土状なので、溝12の形に適合した形状に容易に変形し、溝12の底を埋める。

【0055】通気溝16に、酸素ガス(O₂)もしくは空気を供給する。セルの上下よりシール部に圧力を加えながら、50℃/hrの昇温速度で、徐々にセル全体の温度を上げていく。昇温の過程で、約60℃および約350℃で昇温を一時止め、水分とメチルセルロースをそれぞれ蒸発させる。シール材にはアルミニウム金属粉とYSZの超微粉末のみが残され、この時点では各粉末間に多くの間隙が存在すると考えられる。

【0056】さらに、上下よりシール部に圧力を加えながら約400℃程度まで昇温を行う。アルミニウム金属粉は比較的低い温度である660℃に融点を有する為、約350℃程度の温度を越えると、徐々に軟化して、シール部に加わる圧力により変形していく。この変形により、シール部に存在する間隙が次第に変形したアルミニウム金属粉で埋められていく。この過程により、シール部はシール性を確保できるようになる。

【0057】セル温度が400℃に達したら、この温度でセルを一定時間維持する。通気溝16には、酸素ガスが供給されているので、上述の過程を経て変形したアルミニウム金属粉は表面より徐々に酸化され、アルミナ(Al₂O₃)に変化していく。この間、シール部のシール性はほぼ確保される。全てのアルミニウム金属粉が酸化されるまでこの温度条件を維持する。例えば5時間程度この条件を維持するとよい。

【0058】アルミニウム金属粉をほぼアルミナに変化させたら、通気溝16に流すガスを酸素ガスから窒素ガスに切り替える。シール部をセル上下より加圧させた状態を維持したまま、再度50℃/hrの昇温速度で徐々にセルの温度を上げる。

【0059】セル全体の温度が1000℃~1200℃に達したら、この温度を約5時間維持する。シール材原料17の主成分であるYSZの超微粉末同士、およびYSZの超微粉末とアルミナとの境界面が焼結する。既にシール部のシール性はほぼ確保されているので、焼結時に行うシール部への加圧がそれほど強くない場合でも焼結後のシール部のシール性は確保される。

【0060】以上の工程を経て、電池セル20とセパレータ15とがシールされ、平板型SOFC構造ができる。

【0061】上述の実施の形態におけるシール工程では、YSZの超微粉末とアルミニウム金属粉とをシール材原料として用いる点に特徴がある。上述したように、アルミニウム金属粉は、加熱により軟化し、350℃～550℃の温度で加圧されることにより比較的容易に変形してシール部の間隙を埋め、シール部のシール性を高める。

【0062】シール材原料にアルミニウム金属粉を混合しないでYSZの超微粉末の焼結のみでシール性の高いシール部を形成しようとする場合は、焼結過程において、シール部を強く加圧する必要がある。しかし実施の形態のように、アルミニウム金属粉を混合する場合は、アルミニウム金属粉の変形過程によりすでにシール部のシール性がほぼ確保されているので、YSZの焼結時の加圧条件を緩和できる。即ち、アルミニウム金属粉をシール材原料に混入することにより、シール部はより簡便で確実にシール性を確保できるようになる。

【0063】また、変形後のアルミニウム金属粉は、酸化させることで、電池動作温度範囲で固体状態を保ち、化学的に安定なアルミナに変えることができる。なお、上述の実施の形態では、400℃の温度でアルミニウム金属粉の酸化を進行させているが、この時の温度はアルミニウム金属の酸化が進行する温度以上であり、かつアルミニウム金属粉の融点未満の範囲であればよい。融点を越えるとアルミニウム金属粉が液化してシール部の構造を維持できなくなる為好ましくない。よって、例えば350℃～550℃の範囲の温度であればよいだろう。

【0064】上述の実施の形態では、アルミニウム金属粉をシール材原料粉体に20～30wt%混入しているが、アルミニウムの量をこれより増やすと、アルミニウムからアルミナへの変化に伴う体積膨張の影響が大きくなり、シール部にクラックが発生しやすくなる。

【0065】また、シール材原料粉体中のYSZの超微粉末の混合比率を高めると、セルの構成材料とシール材との熱膨張差を少なくすることができる。これらの点より、シール材原料粉体に対するアルミニウムの混入量は、上述の実施の形態の範囲とすることが好ましい。

【0066】一方、YSZの超微粉末は比表面積が大きい為、反応性が高く、低温で焼結させることができる。例えば、平均粒径数 μm ～十数 μm のYSZ粉末を用いる場合、約1400℃以上の焼結温度条件が必要であるが、超微粉末を用いれば、1000℃～1200℃で焼結が可能となる。

【0067】セルの温度が1200℃を越すと、電池セルの構成材料、特に燃料極が特性変化を示す危険があるが、上述のように、超微粉末を用いれば1200℃以下の温度で焼結が可能であるため、セル特性に影響を与え

ない範囲でYSZを焼結させ、シール部をシールすることができる。

【0068】このようにして形成された電池セルとセパレータ間のシール部は、いずれも高温で化学的に安定なセラミックス材料であるアルミナとYSZで形成され、電池の動作温度において固体状態を維持できるものである。よって、従来のガラスシール材を用いた場合のように、熔融状態のシール部からガスがリークする心配はない。

10 【0069】また、YSZもアルミナも共に電池セルを構成する材料と同じ、若しくは近似する熱膨張係数を有しているので、電池動作に伴うヒートサイクルによっても、シール部に熱応力が発生することは少ない。

【0070】また、従来のガラスシール材を用いた場合は、電池の動作温度でSiO₂やSi等の揮発成分を生成し、これらの揮発成分が燃料極14と反応し、電池動作特性に影響を与えることがあったが、実施の形態のようにアルミナおよびYSZからなるシール部からは、このような揮発成分を生じる恐れは少ない。

20 【0071】なお、図4に示す様に、燃料極14を擁する電池セル20の一方の面には、固体電解質13が棒状に露出しており、露出した固体電解質13上にシール部が形成される。この構造では、多孔質の燃料電極14を介さずに、ともに緻密な構造を有するセパレータ15と固体電解質13同士をシールするので、シール部の気密性を上げることができる。

【0072】上述するように、実施の形態のシール材の焼成温度は、1000℃～1200℃であり、通常のSOFCの動作温度の範囲内にある。よって、電池セル20とセパレータ15を組み上げ、実際の動作状態と同様なセル構造体を形成し、供給ガスと昇温条件の調整のみでシール材の焼結を行うことができる。シール材の焼結後、通気溝16に供給するガスを窒素ガスから水素ガスに置き換えれば、そのまま電池動作に切り替えることもできる。

【0073】なお、図示していないが、同時に空気極11とそれに対面するセパレータとのシールも、上述した方法を用いて行うことができる。この場合は、セパレータのシール部に、上述と同様なシール材埋め込み用の溝を作り、そこに棒状に押し出し成型した粘土状のシール材原料をセットする。なお、シール材原料の焼成中、空気極11に隣接する通気溝には空気を供給すればよい。

【0074】以上に、本発明のSOFCの作製方法の実施の形態について説明した。図5は、この実施の形態の方法を用いて作製される複数の電池セルを積層したSOFCの斜視図である。2つの電池セル21、22はセパレータ23を介して積層されている。電池セル22上のセパレータ24の上に、さらに電池セルを積み上げることもできる。各電池セルとセパレータは、アルミナとYSZの超微粉末の焼結体からなるシール材18で、通気

11

溝の両側端部の境界面をシールされる。

【0075】以上、実施の形態に沿って本発明を説明したが、本発明は、これらに制限されるものではない。例えば、アルミニウム金属粉とともに混合する超微粉末の種類は、YSZに限られない。電池セルを構成する材料と近似する熱膨張を有し、電池の動作温度で固体状態を維持できるように、1000℃～1200℃の温度より高い融点を有し、化学的に安定な酸化物であれば良いだろう。この場合、熱膨張係数として、できればアルミナよりより固体電解質材料であるYSZに近い熱膨張係数、例えば $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張率を有することが好ましい。

【0076】実施の形態中に示した電池セル、セパレータの材料、作製方法および各サイズは、これらに制限されない。例えば、固体電解質13は、上述した溶射法の他にも電気化学蒸着(EVD)法やスラリー法を用いることもできる。

【0077】電池セルの面サイズは、さらに大きくしてもよい。均一に各電極にガスが供給されるように、セパレータに備える通気溝を複数としてもよい。又、空気極に形成したシール材原料の埋め込み用溝は必ずしも必要としない。

【0078】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の固体電解質型燃料電池によれば、動作温度においても、シール材が熔融することなく固体状態を維持できる為、燃料ガス等の圧力に影響されることなく、シール部の気密性の維持が容易となる。

【0079】動作状態において、シール部が化学的に安定であるため、電池セル構成材の特性劣化を誘発することが少ない。

【0080】又、熱膨張率が電池セルの構成材料と近似

12

するシール材を選択することにより、シール部での熱応力の発生を抑制でき、電池のヒートサイクルに対する電池の耐久性を上げることができる。

【0081】本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法によれば、アルミニウム粉末をシール原料に混合することにより、電池特性に悪影響を与えない温度条件で、より簡易な工程でより確実にシール部のシール性の確保が可能となる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の実施の形態によるSOFCの製造方法を説明するための各工程における電池セルの断面図である。

【図2】本発明の実施の形態によるSOFCの製造方法を説明するためのセパレータの断面図である。

【図3】本発明の実施の形態によるSOFCの製造方法を説明するための各工程における電池の断面図である。

【図4】本発明の実施の形態によるSOFCの製造方法を示す工程途中の電池の斜視図である。

【図5】本発明の実施の形態による複数の電池セルの積層構造を有するSOFCを示す電池の斜視図である。

【図6】従来のSOFCの構造を示す電池の分解斜視図である。

【符号の説明】

11…空気極

12…溝

13…固体電解質

14…燃料極

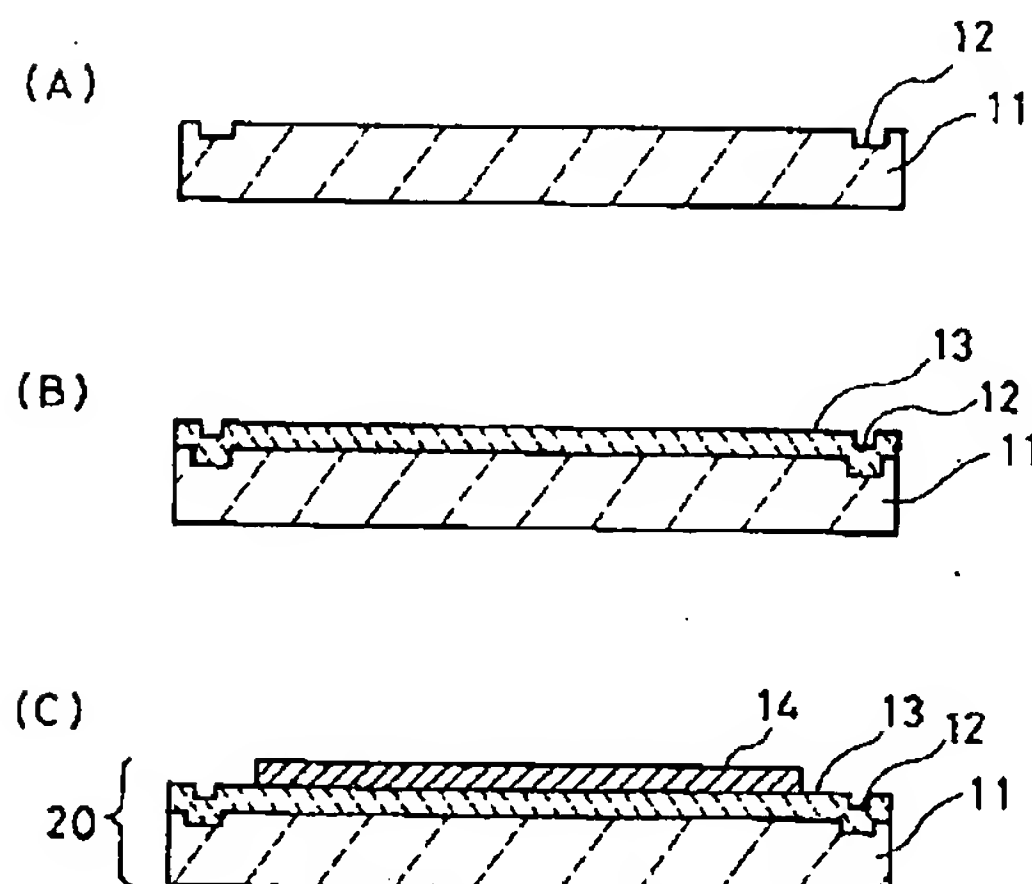
15、23、24…セパレータ

16…通気溝

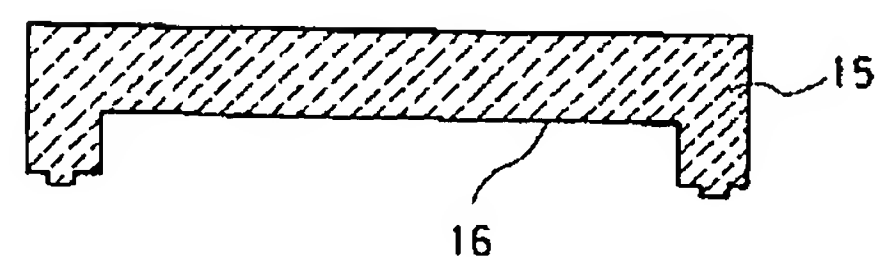
30 17、18…シール材

20、21、22…電池セル

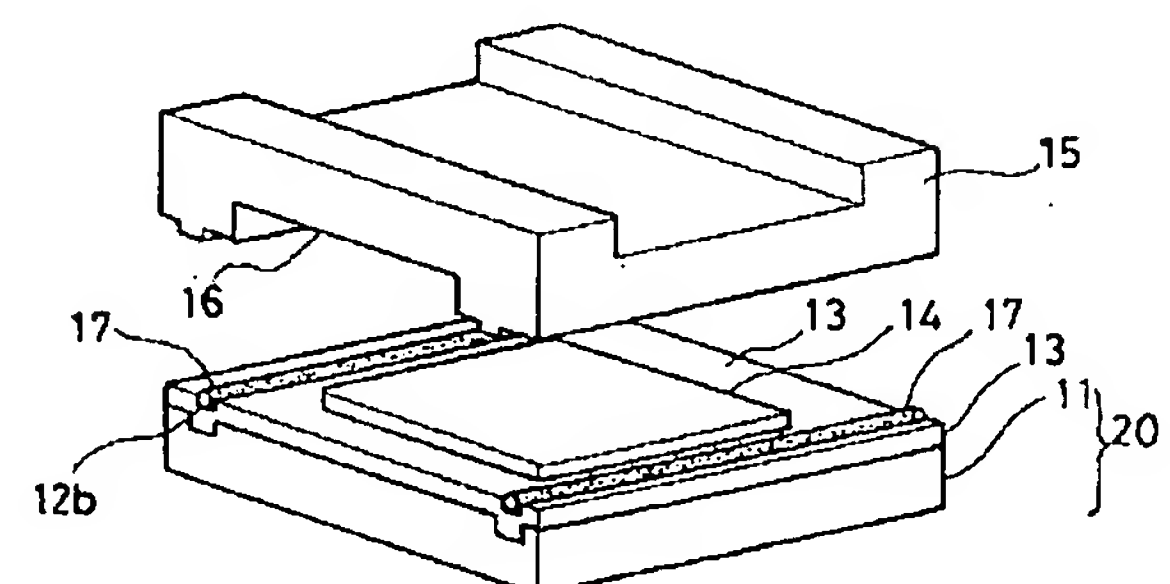
【図1】



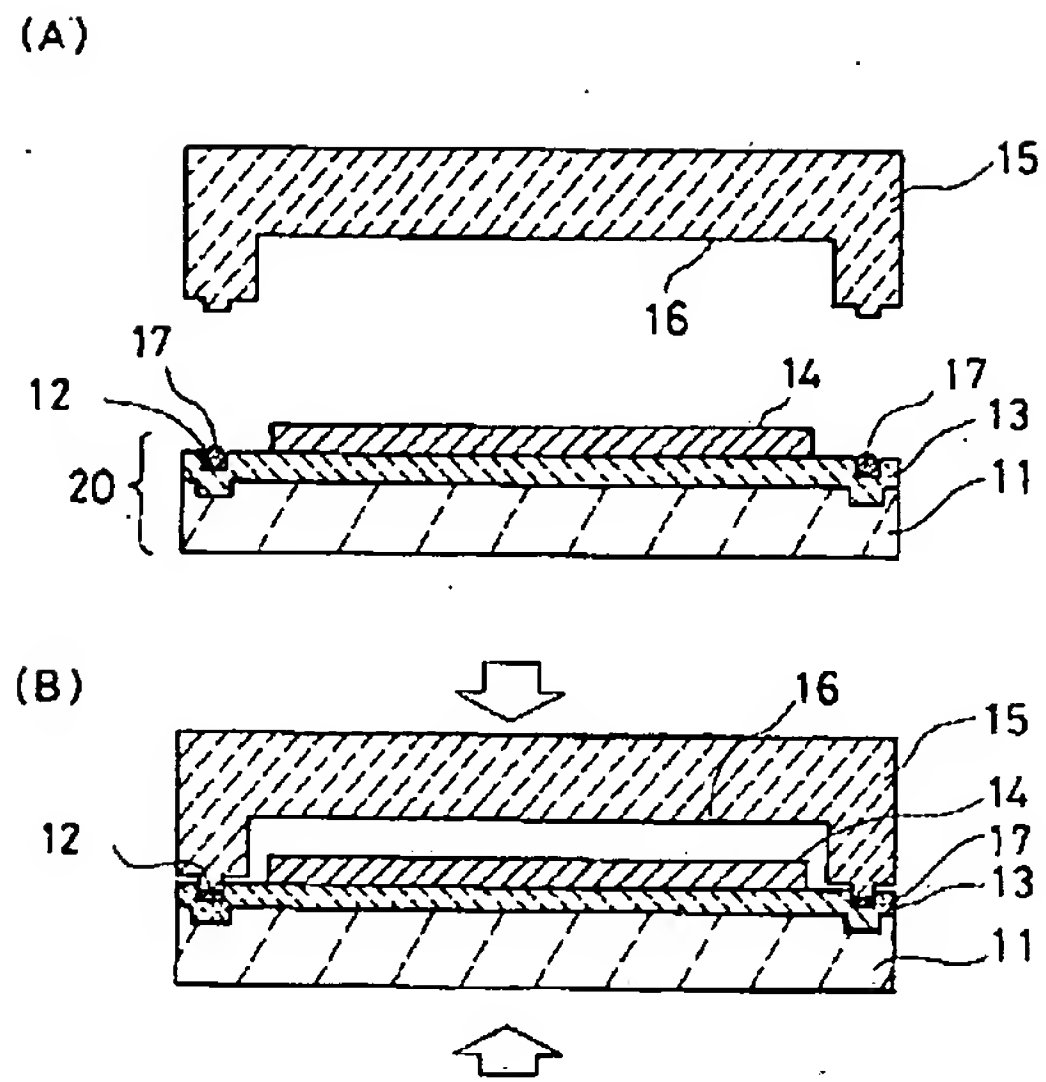
【図2】



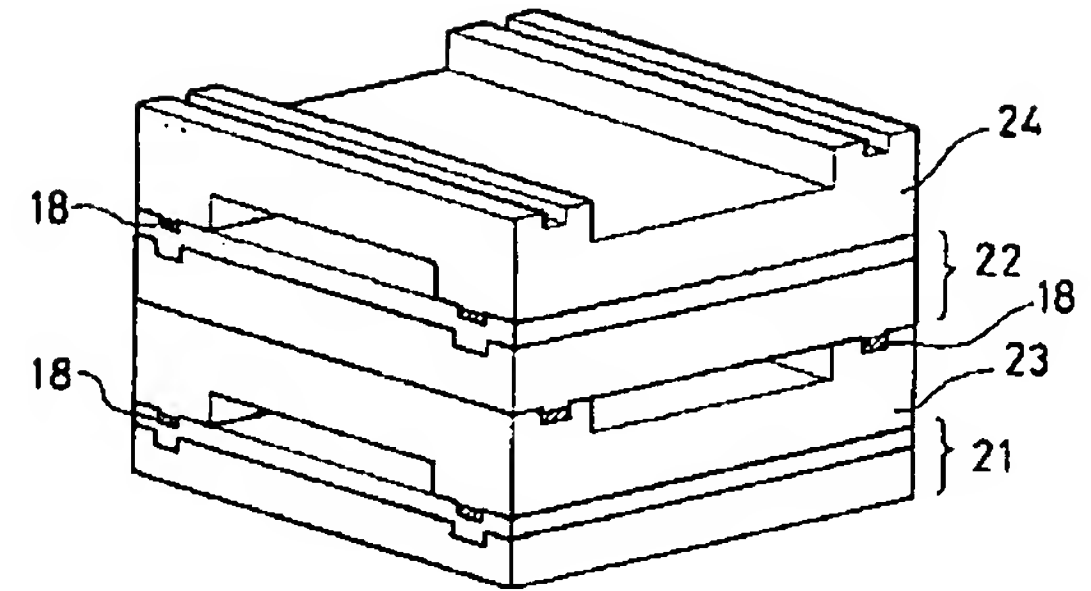
【図4】



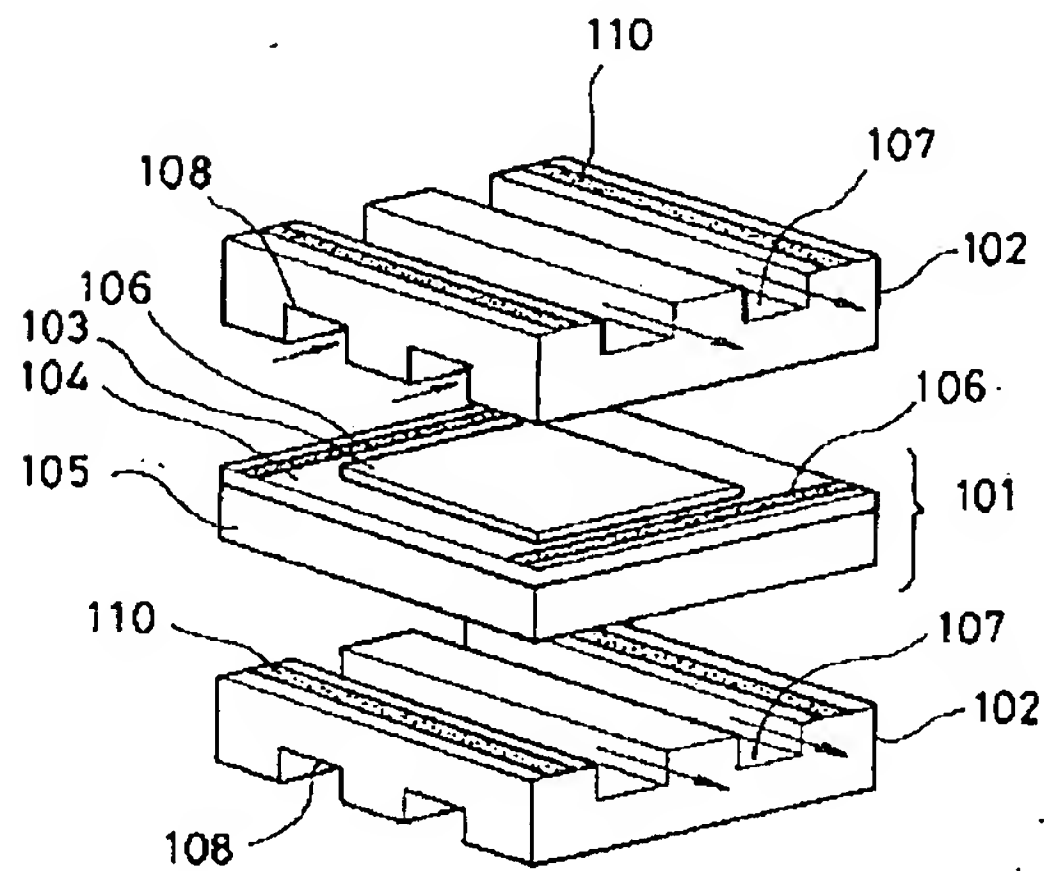
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 永田 雅克
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 兼田 波子
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cell cel which has the fuel electrode with which the field of another side of the air pole with which on field of a solid electrolyte and said solid electrolyte is equipped, and said solid electrolyte is equipped, In the solid oxide fuel cell which has the seal section which carries out the seal of the edge of the interface of the separator with which one [at least] field of said cell cel is countered and equipped, and said cell cel and said separator The solid oxide fuel cell to which said seal section uses an aluminum metal powder as a start raw material, and is characterized by having as a sealant sintering material with the superfines end of the alumina obtained by oxidizing said aluminum metal powder, and an oxide with the melting point higher than the operating temperature of said solid oxide fuel cell

[Claim 2] The solid oxide fuel cell according to claim 1 whose superfines end of said oxide is the mean particle diameter of 0.2 micrometers or less.

[Claim 3] The process which forms the seal section which carries out the seal of the edge of the interface of a cell ce and a separator The process which mixes an aluminum metal powder and the superfines end of oxide with the meltin point higher than the operating temperature of said solid oxide fuel cell, adds addition assistant ** and a binder, and produces a sealant raw material, In the process which puts said sealant raw material between said seal section betwee said cell cels and said separators, the process heated to the temperature of 350 degrees C - 550 degrees C while pressurizing said seal section, and said 350 degrees C - 550 degrees C temperature requirement The manufacture approach of the solid oxide fuel cell which has the process which oxidizes an aluminum metal powder, and the proce which calcinates said seal section at 1000 degrees C - 1200 degrees C.

[Claim 4] The manufacture approach of a solid oxide fuel cell according to claim 3 that the superfines end of said ox is the mean particle diameter of 0.2 micrometers or less in the process which produces said sealant raw material.

[Claim 5] The manufacture approach of the solid oxide fuel cell according to claim 3 or 4 characterized by using wh has the coefficient of thermal expansion not more than more than $9 \times 10^{-6}/\text{degree-C}$ $11 \times 10^{-6}/\text{degree C}$ as super-powde of said oxide in the process which produces said sealant raw material.

[Claim 6] The manufacture approach of a solid oxide fuel cell given in any 1 of claim 3 to claims 5 which use the powder which has the same principal component as the principal component of said solid electrolyte as super-powde of said oxide in the process which produces said sealant raw material.

[Claim 7] The manufacture approach of a solid oxide fuel cell given in any 1 of claim 3 to claims 6 which make the mass ratio of said aluminum metal powder to the mixed powder of said aluminum metal powder and the superfines e of said oxide 20 - 30wt% in the process which produces said sealant raw material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the solid oxide fuel cell which has the description in the seal section a cell cel and a separator especially, and its manufacture approach about the solid oxide fuel cell which has plate mo structure.

[0002]

[Description of the Prior Art] The basic structure of a fuel cell consists of an electrolyte and two electrodes which sandwich the both sides. One side of these two electrodes is called a fuel electrode, and another side is called an air pole. Fuel gas, such as hydrogen gas, is supplied to a fuel electrode from the exterior, and oxidation gas, such as air, supplied to an air pole from the exterior. A fuel cell generates electrical energy by the electrochemical reaction of the gas.

[0003] A fuel cell is classified into some classification according to the class of ingredient of the electrolyte to be use. The oxide solid-state which has ion conductivity is used for a solid oxide fuel cell (SOFC) as an electrolyte. Since a high temperature service is required and there is in order for this oxide solid-state, i.e., a solid electrolyte, to show go ion conductivity, SOFC usually operates on 800 degrees C - 1200 degrees C temperature conditions.

[0004] Drawing 6 is the decomposition perspective view showing the example of a configuration of SOFC of a plate mold. The cell cel 101 consists of a tabular air pole 105 which is a base material, a solid electrolyte 104 formed on o field of an air pole 105, and a fuel electrode 103 further formed on the field.

[0005] Although only the separator 102 of the single cell cel 101 and its both sides is shown in drawing 6, in order t acquire usually more high electromotive force, through a separator 102, the laminating of two or more cell cels 101 i carried out, and they are used. Hereafter, when only calling it a "cel", structure including the cell cel 101 and a separator 102 shall be pointed out.

[0006] In order to supply gas required for the electrode surface of the adjoining cell cel 101, the aeration slots 107 an 108 are formed in both sides of a separator 102. Fuel gas, such as hydrogen gas, is supplied in the direction shown in the aeration slot 108 contiguous to a fuel electrode 103 by the arrow head, and air is supplied in the direction shown an arrow head in the aeration slot 107 which adjoins an air pole 105.

[0007] In an air pole 105, oxygen ion is generated from the oxygen supplied. This oxygen ion reaches a fuel electrod 103 through a solid electrolyte 104. In a fuel electrode 103, this oxygen ion and the hydrogen gas supplied to a fuel electrode 103 react, and an electron is generated. Water is also simultaneously generated as a by-product.

[0008] A solid electrolyte 104 has high oxygen ion conductivity, and is the oxidation and the reducing atmosphere in the operating temperature of a 800 degrees C - 1200 degrees C cell, and it is needed that it is stability chemically. It combines, and does not have electronic conductivity but to be the ingredient which was excellent in airtightness so th it might not let gas pass is also desired. Generally, fully stabilized zirconia (YSZ) is chosen as an ingredient which fulfills such requirements.

[0009] A fuel electrode 103 and an air pole 105 are porous bodies so that gas can invade to the interior. It is required for neither to have ion conductivity but to show high electronic conductivity. Moreover, the adjoining solid electroly 104 and coefficient of thermal expansion are wanted to approximate.

[0010] Since a fuel electrode 103 is put to hydrogen gas, it needs a chemically stable thing at elevated-temperature reducing atmosphere, and since an air pole 105 is put to air, it needs a chemically stable thing in a high-temperature-oxidation ambient atmosphere.

[0011] Generally, as a fuel electrode 103, the perovskite mold oxide which used lanthanum cobalt NETO (LaCoO3) and lanthanum comics NETO (LaMnO3) as the parent is chosen as air poles 105, such as nickel (nickel) and a cerme of YSZ, in many cases.

[0012] Since a separator 102 has the aeration slot 108 on the hydrogen gas in one field in the aeration slot 107 on the air, and the field of another side, a chemically stable thing is needed by hot oxidation and reducing atmosphere.

Airtightness is also required so that air and hydrogen gas leak and may not contact by the upper and lower sides mutually. Moreover, it is desirable for a cell and coefficient of thermal expansion to approximate.

[0013] On the other hand, since a separator 102 also bears the duty as interconnector which connects two or more cells electrically, it is required that electronic conductivity should also be high. As what fulfills these conditions, a lanthanum chromite system oxide (LaCrO_3) etc. is used as a separator ingredient.

[0014] As shown in drawing 6, the seal sections 106 and 110 of a separator 102 and the cell 101 are formed in the both-sides edge of the aeration slots 107 and 108 of a separator 102. Airtightness is required of the seal section so that the hydrogen gas supplied to the aeration slots 107 and 108 may not leak to the cell exterior.

[0015] Usually, glass is used as a sealant. Band-like sheet glass is put on the seal section 106, and combination and a cellular structure object are made from this condition for the cell 101 and a separator 102. By heating more than the melting point of glass, putting a pressure from the upper and lower sides, the seal of the boundary section of a separator 102 is carried out to the cell 101. As a class of this glass, way silica glass is used in many cases.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Airtightness is required of the seal sections 106 and 110 of the cell 101 and a separator 102. Since fuel gas, such as hydrogen, ignites by contact to the air of a small amount, the airtight maintenance with the especially high seal section 106 of the solid electrolyte 104 and separator 102 which have a fuel electrode 103 on a front face is required.

[0017] However, the melting point of the way silica glass conventionally used as a sealant is about 830 degrees C, and is in a melting condition in the operating temperature of SOFC. When the gas pressure of fuel gas and the pressure differential of the cell exterior which are supplied to the aeration slot 108 are small, there are few problems, but cell is enlarged, and when the need of supplying fuel gas with high voltage comes out, there is risk of fuel gas leaking from the seal section of a melting condition according to the difference of the gas pressure of cell inside and outside.

[0018] Although a sealant is in a melting condition at the time of actuation of SOFC, after termination of operation it solidified according to descent of cell temperature. That is, in the thermo cycle of a cell, a sealant goes a melting condition and a solidification condition back and forth.

[0019] When a sealant is in a melting condition, the seal section serves as shock absorbing material of thermal stress rather in many cases. However, if cell temperature falls and a sealant solidifies, the difference of the coefficient of thermal expansion of a sealant and a sealant-ed will pose a problem. For example, the coefficient of thermal expansion of the way silica glass of a solidification condition has a coefficient of thermal expansion of the solid electrolyte 104 which is a sealant-ed, and an air pole 105 as small as $3 - 4 \times 10^{-6}/\text{degree C}$ to being about $10 - 11 \times 10^{-6}/\text{degree C}$. For this reason, generating of the thermal stress resulting from the difference of the coefficient of thermal expansion of the cell 101 and a sealant may cause destruction of a cell.

[0020] Moreover, in operating temperature, gas, such as Si and SiO , volatilizes from the way silica glass which uses SiO_2 as a principal component. These volatile constituents may form the fuel electrode 103 and compound which are nickel and the cermet of YSZ, and may cause degradation of a cell property.

[0021] This invention is made in view of the above-mentioned problem, and aims at offering a cell, the solid oxide fuel cell which can improve the property of the seal section between separators, and its manufacture approach.

[0022]

[Means for Solving the Problem] The 1st description of the solid oxide fuel cell of this invention The cell which the fuel electrode with which the field of another side of the air pole with which one field of a solid electrolyte and a solid electrolyte is equipped, and said solid electrolyte is equipped, In the solid oxide fuel cell which has the seal section which carries out the seal of the edge of the interface of the separator with which one [at least] field of said cell is countered and equipped, and said cell and said separator It is having as a sealant sintering material with the superfines end of the alumina obtained when said seal section's used an aluminum metal powder as a start raw material and oxidized said aluminum metal powder, and an oxide with the melting point higher than the operating temperature of said solid oxide fuel cell.

[0023] According to the 1st above-mentioned description, a sealant can maintain a solid state, without fusing in the operating temperature of a cell. Therefore, it is not influenced by pressures, such as fuel gas supplied in a cell, but airtight maintenance of the seal section becomes easy. It sinters in the temperature requirement below the operating temperature of a cell, and the seal of the seal section can be carried out the superfines end of an oxide.

[0024] Furthermore, if the path in the superfines end of an oxide is set to 0.2 micrometers or less, the seal section can be made to sinter below with the operating temperature of a cell more certainly.

[0025] The 1st description of the manufacture approach of the solid oxide fuel cell of this invention The process which forms the seal section which carries out the seal of the edge of the interface of said cell and said separator The process which produces the sealant raw material which uses an aluminum metal powder and the superfines end of an oxide with the melting point higher than the operating temperature of said solid oxide fuel cell as a principal component, At said 350 degrees C - 550 degrees C with the process which puts said sealant raw material between sa

seal section between said cell cells and said separators, and produces a cellular structure object, and the process heated to the temperature of 350 degrees C - 550 degrees C while pressurizing said seal section. It is having the process which oxidizes said aluminum metal powder, and the process which carries out application-of-pressure baking of said seal section at 1000 degrees C - 1200 degrees C.

[0026] It softens, and the aluminum metal powder heated by 350 degrees C or more deforms comparatively easily by application of pressure, and fills the gap of the seal section with the 1st description of the above-mentioned manufacture approach. Moreover, if an aluminum metal powder oxidizes, it can maintain a solid state with the operating temperature of a cell, and will change to a stable aluminum oxide (alumina) chemically.

[0027] Moreover, since reactivity is high, it can sinter in the temperature requirement which does not give property change to the component of a cell cell the superfines end of the oxide in a sealant. Since seal nature is secured according to deformation of an aluminum metal powder at this time, even if the seal section does not apply high application of pressure especially in the case of sintering, it can obtain the high seal section of seal nature.

[0028] Furthermore, if size in the superfines end of an oxide is set to 0.2 micrometers or less, the seal section can be made to sinter below with the operating temperature of a cell more certainly in the process which produces a sealant raw material.

[0029] The 2nd description of the manufacture approach of the solid oxide fuel cell of this invention is using what has the coefficient of thermal expansion not more than $9 \times 10^{-6}/\text{degree-C}$ or $11 \times 10^{-6}/\text{degree C}$ as said oxide powder in the process which produces said sealant raw material.

[0030] According to the 2nd description of the above-mentioned manufacture approach, since the coefficient of thermal expansion of a cell cell and a separator and the coefficient of thermal expansion of a sintered compact approximate, thermal stress generated in the seal section can be made small.

[0031] The 3rd description of the manufacture approach of the solid oxide fuel cell of this invention is that a principal component uses what has the same ingredient as the principal component of said solid electrolyte as the superfines end of said oxide.

[0032] According to the 3rd description of the above-mentioned manufacture approach, the coefficient of thermal expansion of the seal section can be made to approximate to the coefficient of thermal expansion of the component of cell cell more, and generating of the thermal stress in the seal section can be controlled.

[0033] The 4th description of the manufacture approach of the solid oxide fuel cell of this invention is making the ratio of said aluminum metal powder to the mixed powder of said aluminum metal powder and the superfines end of said oxide into 20wt% - 30wt% in the process which produces said sealant raw material.

[0034] Generating of the thermal stress of the seal section can be controlled by gathering the mixed ratio in the superfines end of the oxide which controls the effect of the cubical expansion accompanying the change to an aluminum from an aluminum metal powder, and the component and coefficient of thermal expansion of a cell cell approximate more according to the 4th description of the above-mentioned manufacture approach.

[0035]

[Embodiment of the Invention] The production process of the solid oxide fuel cell in the gestalt of operation of this invention is explained with reference to a drawing. First, the production process of a cell cell and a separator is explained using drawing 1 (A) - drawing 2.

[0036] The air pole 11 shown in drawing 1 (A) is produced in the following procedures. This air pole 11 serves as the base material of a cell cell.

[0037] To the lanthanum strontium manganite NETO (LaSrMnO_3) powder which has the crystal structure of the perovskite mold of 3-10 micrometers of mean diameters, 20wt(s)%, water is mixed so that it may become 10wt(s)% about binders, such as methyl cellulose, the whole is kneaded well, and it is made the shape of clay. Next, the raw material of the shape of this clay is extruded, and it processes tabular using the casting method. Simultaneously, the slot 12 for sealant embedding is formed in one field of the air pole 11.

[0038] The plate obtained by the knockout casting method is calcinated in an atmospheric-air ambient atmosphere. Temperature is gradually raised at the rate of about 100 degrees C/hr. Moisture and a binder are evaporated in constant temperature the middle. Furthermore, temperature up is carried out to about 1300 degrees C - 1500 degrees C, and the temperature is maintained for about 5 hours. The air pole 11 which consists of a porosity sintered compact of LaSrMnO_3 is formed under this condition. Let sizes of the air pole 11 after sintering be 5cmx5cm and the thickness 2mm. Let magnitude of the slot 12 for sealant embedding be a depth of 1mm, and width of face of 5mm.

[0039] Next, as shown in drawing 1 (B), on the front face of an air pole 11, a low-pressure-plasma-spraying method is used and the solid electrolyte 13 which consists of YSZ is formed. In this approach, the plasma is generated in a reduced pressure ambient atmosphere, and the powder of YSZ is fused with this plasma. Blasting and the about 100 micrometers - 200 micrometers YSZ film are formed in air pole 11 front face for YSZ of this melting condition. In addition, as shown in this drawing, the wall of the slot 12 of the seal section is also covered with YSZ. By forming membranes in a reduced pressure ambient atmosphere, the solid electrolyte 13 which consists of precise YSZ film can

be obtained. YSZ used here made 8-10-mol % of yttria (Y_2O_3) dissolve to a zirconia (ZrO_2) base material.

[0040] As shown in drawing 1 (C), the fuel electrode 14 which consists of a cermet of nickel and YSZ of porosity with a thickness of about 50-200 micrometers is formed on the front face of a solid electrolyte 13 using an atmospheric pressure plasma metal spray method.

[0041] An atmospheric pressure plasma metal spray method is the approach of forming the film by carrying out melt of the raw material fine particles by the plasma, and spraying the raw material of this melting condition on a substrate like a low-pressure-plasma-spraying method. However, compared with the case of a low-pressure-plasma-spraying method, the porosity film can be formed by making an ambient atmosphere pressure into atmospheric pressure.

[0042] In addition, by equipping with a thin frame-like copper plate mask on a solid electrolyte 13, and performing thermal spraying, as shown in this drawing, the fuel electrode 14 which has abbreviation 3cmx3cm electrode surface size is formed only in the center section of the solid electrolyte 13.

[0043] The cell cel 20 is formed through the process so far. Next, the separator 15 which it has on the cell cel 20 is produced by the following approaches.

[0044] Like the production process of the air pole 11 explained previously, a binder is mixed with water to raw material powder, what was made into the shape of clay by kneading is extruded and cast, and a separator 15 is produced after that through the process which calcinates this.

[0045] As raw material powder, a lanthanum calcia chromite (LaCaCrO_3) with a mean particle diameter of 0.1-25 micrometers is used. Water is made and a binder is made into 10wt(s)% 20wt(s)%. Burning-temperature conditions are made into 1400-1600-degree-C about 5 hours in atmospheric air.

[0046] As shown in drawing 2, while a separator 15 has the aeration slot 16 on the fuel gas in a fuel electrode 14 on the field which will counter, the heights inserted in the crevice of the slot 12 of the seal section of the cell cel 20 are formed.

[0047] Next, the production process of the seal section of the cell cel 20 and separator 15 which are the description part of this invention is explained, referring to drawing 3 (A) - drawing 4.

[0048] First, the powder and aluminum metal powder of YSZ are mixed and the mixed powder used as the principal component of a sealant raw material is produced. As for a mixed mass ratio, an aluminum metal powder occupies 20-30wt% of the whole. Here, particle size of the powder of YSZ is set to 0.2 micrometers or less preferably the mean particle diameter of 0.5 micrometers or less. In addition, suppose that the powder of such sizes is distinguished from the powder of size besides the end of superfines, and a call especially in this application.

[0049] YSZ uses the thing which made 8-10mol% yttria (Y_2O_3) dissolve for a zirconia base material like a solid electrolyte. It is easy to be a commercial thing the superfines end of YSZ. Generally, there are many things which use the cohesive force which the powder itself has the superfines end of commercial, and two or more end of superfines was made to corn in the lump of the diameter of 5 micrometers - 10 micrometer.

[0050] When the particle size of an aluminum metal powder is too small, reactivity is high, and since handling becomes difficult, the thing of about 20 micrometers - about 30 micrometers diameter is used.

[0051] In the above-mentioned mixed powder raw material, the methyl cellulose which is the water and the binder as addition assistant ** is mixed. A mixing ratio makes water and makes methyl cellulose 5wt(s)% 15wt(s)%. The one who is kneaded well and it considers as the shape of clay. It extrudes maintaining below in ordinary temperature so that moisture and methyl cellulose may not evaporate, and a clay-like sealant raw material is cast in the shape of a rod using the casting method etc.

[0052] The path and die length of a sealant raw material of the shape of this rod are suitably chosen according to the width of face and the depth of a slot 12. You may be what does not necessarily need to be cylindrical band-like.

[0053] As shown in drawing 3 (A), the sealant raw material 17 is set in the slot 12 for sealant embedding formed on cell cel 20. In addition, drawing 4 shows this condition with a decomposition perspective view.

[0054] As shown in drawing 3 (B), the cell cel 20 and a separator 15 are inserted in and the pressure is applied to the seal section from the upper and lower sides of a cell. Since the sealant raw material 17 is clay-like, it deforms into the configuration which suited the form of a slot 12 easily, and the bottom of a slot 12 is filled.

[0055] Oxygen gas (O_2) or air is supplied to the aeration slot 16. The temperature of the whole cell is gradually raised with the programming rate of 50 degrees C/hr, applying a pressure to the seal section from the upper and lower sides of a cell. In process of temperature up, temperature up evaporates a stop, moisture, and methyl cellulose at about 60 degrees C and about 350 degrees C temporarily, respectively. Only the superfines end of an aluminum metal powder and YSZ is left behind to a sealant, and it is thought at this event that many gaps exist between each powder.

[0056] Furthermore, temperature up is performed to about 400 degrees C, applying a pressure to the seal section from the upper and lower sides. Since an aluminum metal powder has the melting point at 660 degrees C which is comparatively low temperature, if the temperature of about 350 degrees C is exceeded, it softens gradually and it deforms with the pressure which joins the seal section. It is buried by the aluminum metal powder which the gap which exists in the seal section deformed gradually according to this deformation. According to this process, the seal section

can secure seal nature now.

[0057] If cel temperature amounts to 400 degrees C, fixed time amount maintenance of the cel will be carried out at temperature. Since oxygen gas is supplied to the aeration slot 16, the aluminum metal powder which deformed through the above-mentioned process oxidizes more nearly gradually than a front face, and changes to the alumina (aluminum $2O_3$). In the meantime, the seal nature of the seal section is secured mostly. This temperature condition is maintained until all aluminum metal powders oxidize. For example, it is good to maintain this condition for about 5 hours.

[0058] If an aluminum metal powder is mostly changed to an alumina, the gas passed into the aeration slot 16 will be changed from oxygen gas to nitrogen gas. The temperature of a cel is again raised with the programming rate of 50 degrees C/hr gradually, with the condition maintained of having made the seal section pressurizing from the cel upper and lower sides.

[0059] If the temperature of the whole cel amounts to 1000 degrees C - 1200 degrees C, this temperature will be maintained for about 5 hours. The interface of comrades and the superfines end of YSZ, and an alumina sinters in the superfines end of YSZ which is the principal component of the sealant raw material 17. Since the seal nature of the seal section is already secured mostly, even when the application of pressure to the seal section performed at the time of sintering is not so strong, the seal nature of the seal section after sintering is secured.

[0060] Through the above process, the seal of the cell cel 20 and the separator 15 is carried out, and plate mold SOFC structure is made.

[0061] At the seal process in the gestalt of above-mentioned operation, the description is in the point of using the superfines end of YSZ, and an aluminum metal powder as a sealant raw material. As mentioned above, it softens with heating, and by being pressurized at the temperature of 350 degrees C - 550 degrees C, an aluminum metal powder deforms comparatively easily, fills the gap of the seal section, and raises the seal nature of the seal section.

[0062] When it is going to form the high seal section of seal nature only by sintering in the superfines end of YSZ without mixing an aluminum metal powder in a sealant raw material, in a sintering process, it is necessary to pressurize the seal section strongly. However, since the seal nature of the seal section is already mostly secured according to the deformation process of an aluminum metal powder like the gestalt of operation when mixing an aluminum metal powder, the application-of-pressure conditions at the time of sintering of YSZ can be eased. Namely, by mixing an aluminum metal powder in a sealant raw material, the seal section can be simpler and can secure seal nature now certainly.

[0063] Moreover, by making it oxidize, the aluminum metal powder after deformation can maintain a solid state in a cell operating temperature limit, and can change it into a stable alumina chemically. In addition, although oxidation of an aluminum metal powder is advanced at the temperature of 400 degrees C in the gestalt of above-mentioned operation, the temperature at this time is beyond temperature to which oxidation of an aluminum metal advances, and should just be the range under of the melting point of an aluminum metal powder. Since an aluminum metal powder liquefies and it becomes impossible to maintain the structure of the seal section when the melting point is exceeded, is not desirable. Therefore, what is necessary will be just to be the temperature of the range of 350 degrees C - 550 degrees C, for example.

[0064] the gestalt of above-mentioned operation -- an aluminum metal powder -- sealant raw material fine particles - 20 - 30wt% -- although it is mixing, if the amount of aluminum is increased from this, the effect of the cubical expansion accompanying the change to an alumina from aluminum will be large, and it will become easy to generate crack in the seal section.

[0065] Moreover, if the mixed ratio in the superfines end of YSZ in sealant raw material fine particles is raised, the differential thermal expansion of the component of a cel and a sealant can be lessened. As for the amount of mixing the aluminum to sealant raw material fine particles, it is more desirable than these points to consider as the range of the gestalt of above-mentioned operation.

[0066] On the other hand, since specific surface area is large, reactivity can be high and it can be made to sinter at low temperature the superfines end of YSZ. For example, when using YSZ powder with a mean particle diameter of several micrometers - about ten micrometers, sintering temperature conditions about 1400 degrees C or more are required, but if the end of superfines is used, sintering will become possible at 1000 degrees C - 1200 degrees C.

[0067] When the temperature of a cel exceeds 1200 degrees C, there is risk of the component of a cell cel, especially fuel electrode showing property change, but as mentioned above, if the end of superfines is used, since it can sinter, YSZ can be made to be able to sinter in the range which does not affect a cel property, and the seal of the seal section can be carried out at the temperature of 1200 degrees C or less.

[0068] Thus, at an elevated temperature, each seal section between the formed cell cel and a separator is formed by the alumina and YSZ which are a stable ceramic ingredient chemically, and can maintain a solid state in the operating temperature of a cell. Therefore, there is no fear of gas leaking from the seal section of a melting condition like [at the time of using the conventional glass seal material].

[0069] moreover, the ingredient with which both YSZ and an alumina constitute a cell cel -- the same -- or since it has

the coefficient of thermal expansion to approximate, it is rare for thermal stress to occur in the seal section also by the thermo cycle accompanying cell actuation.

[0070] Moreover, although volatile constituents, such as SiO and Si, might be generated with the operating temperature of a cell, these volatile constituents might react with the fuel electrode 14 and the cell operating characteristic might be affected when the conventional glass seal material was used, there are few possibilities of producing such a volatile constituent from the seal section which consists of an alumina and YSZ like the gestalt of operation.

[0071] In addition, as shown in drawing 4, the seal section is formed on the solid electrolyte 13 which the solid electrolyte 13 had exposed to one field of the cell cel 20 which has a fuel electrode 14 in the shape of a frame, and exposed to it. Since the seal of the solid electrolyte 13 comrades is carried out to the separator 15 which both has precise structure, without minding the porous fuel electrode 14, the airtightness of the seal section can be raised with this structure.

[0072] The burning temperature of the sealant of the gestalt of operation is 1000 degrees C - 1200 degrees C, and is within the limits of the operating temperature of the usual SOFC so that it may mention above. Therefore, it can finish setting up the cell cel 20 and a separator 15, the same cellular structure object as actual operating state can be formed and a sealant can be sintered only by adjustment of distributed gas and temperature-up conditions. After sintering of sealant, if the gas supplied to the aeration slot 16 is transposed to hydrogen gas from nitrogen gas, it can also change cell actuation as it is.

[0073] In addition, although not illustrated, a seal with the separator which meets an air pole 11 and it simultaneously can also be performed using the approach mentioned above. In this case, the same slot for sealant embedding as **** made in the seal section of a separator, and the clay-like sealant raw material which extruded in the shape of a rod there, and was cast there is set to it. In addition, what is necessary is just to supply air to the aeration slot which adjoins an air pole 11 during baking of a sealant raw material.

[0074] Above, the gestalt of implementation of the production approach of SOFC of this invention was explained. Drawing 5 is the perspective view of SOFC which carried out the laminating of two or more cell cels produced using the approach of the gestalt this operation. The laminating of the two cell cels 21 and 22 is carried out through the separator 23. On the separator 24 on the cell cel 22, a cell cel can also be accumulated further. Each cell cel and a separator are the sealants 18 which consist of an alumina and a sintered compact in the superfines end of YSZ, and the seal of the interface of the both-sides edge of an aeration slot is carried out.

[0075] As mentioned above, although this invention was explained in accordance with the gestalt of operation, this invention is not restricted to these. For example, the class after superfines mixed with an aluminum metal powder is restricted to YSZ. What is necessary will be to have the melting point higher than the temperature of 1000 degrees C - 1200 degrees C, and just to be a stable oxide chemically so that it may have the ingredient which constitutes a cell cel and the thermal expansion to approximate and a solid state can be maintained with the operating temperature of a cell. In this case, as a coefficient of thermal expansion, if it can do, it is more desirable than an alumina to have the coefficient of thermal expansion near YSZ which is a solid electrolyte ingredient more, for example, the coefficient of thermal expansion not more than $9 \times 10^{-6}/\text{degree-C}$ - $11 \times 10^{-6}/\text{degree C}$.

[0076] The cell cel shown in the gestalt of operation, the ingredient of a separator, the production approach, and each size are not restricted to these. For example, everything but the spraying process which mentioned the solid electrolyte 13 above -- electrochemistry vacuum evaporation (EVD) -- law and slurry method can also be used.

[0077] Field size of a cell cel may be enlarged further. It is good also considering the aeration slot with which a separator is equipped as plurality so that gas may be supplied to homogeneity at each electrode. Moreover, the slot for embedding of the sealant raw material formed in the air pole is not necessarily needed.

[0078]

[Effect of the Invention] Airtight maintenance of the seal section becomes easy, without being influenced by pressure such as fuel gas, since a solid state can be maintained also in operating temperature according to the solid oxide fuel cell of this invention, without a sealant fusing as explained above.

[0079] In operating state, since the seal section is chemically stable, it is rare to induce property degradation of a cell cel component.

[0080] Moreover, when coefficient of thermal expansion chooses the component of a cell cel, and the sealant to approximate, generating of the thermal stress in the seal section can be controlled, and the endurance of the cell to the thermo cycle of a cell can be raised.

[0081] According to the manufacture approach of the solid oxide fuel cell of this invention, it becomes more certain/securable [the seal nature of the seal section] at a simpler process by mixing an aluminium powder in a seal raw material by the temperature conditions which do not have an adverse effect on a cell property.